

Сенсорные и фотокаталитические свойства металлооксидных наноматериалов

Обобщены экспериментальные результаты исследования газочувствительных свойств простых и сложных оксидов, а также исследования фотокаталитических и сенсорных свойств наноматериалов на основе оксида цинка. Показано, что методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и адсорбции кислотно-основных индикаторов являются эффективными и взаимодополняющими при исследовании распределения кислотно-основных центров, что определяет возможность селективного детектирования различных газов при низких температурах. Приведены результаты исследований фрактальных структур и массивов нанопроволок на основе оксида цинка и их чувствительности к этанолу.

Газовые сенсоры, оксиды металлов, фотокатализ, кислотно-основные реакции, окислительно-восстановительные реакции

В настоящее время полупроводниковые адсорбционные сенсоры на основе оксидов металлов широко востребованы в экологическом мониторинге, медицинской неинвазивной диагностике, экспресс-мониторинге качества продуктов, криминалистике, военном деле, машиностроении, горном деле и других областях. Низкая стоимость и коммерческая доступность этого типа сенсоров определили их широкое практическое использование. В сенсорике газовых сред наметился круг наиболее актуальных задач, связанных с целенаправленным изменением адсорбционных свойств и каталитической активности нанокристаллических материалов [1]. Это связано с тем, что процесс взаимодействия оксида металла с детектируемым газом является многостадийным и включает как окислительно-восстановительные, так и кислотно-основные реакции. Характер взаимодействия материала с детектируемым газом определяют площадь поверхности и микроструктура сенсорного слоя, наличие добавок и примесей, температура, влажность и многие другие факторы [2], [3].

Одним из актуальных требований является повышение газочувствительности адсорбционных сенсоров. В настоящее время наряду с бинарными оксидами металлов исследуются многокомпонентные оксиды, в том числе ферриты. Повышение газочувствительности принципиально возможно при возникновении кооперативного эффекта в результате разделения функциональных свойств по адсорбции и по полному окислению восстанавливающих газов на разных поверхностных центрах в многокомпонентных системах.

Другой актуальной областью применения оксидов металлов является очистка, основанная на окислении и восстановлении токсичных веществ на полупроводниках под действием света. Наиболее распространены в этой области диоксид титана и оксид цинка.

Целью настоящей статьи явилось обобщение экспериментальных результатов исследования газочувствительных свойств простых и сложных оксидов, а также исследований фотокаталитических и сенсорных свойств наноматериалов на основе оксида цинка.

В работе [4] проанализированы возможности теоретически обоснованного выбора компонентов катализаторов для газочувствительных сенсоров в сложных оксидных системах, представляющих собой смеси различных оксидов на молекулярном уровне или химические соединения различных оксидов (таких, как ферриты). Показано, что перспективным способом увеличения газочувствительности является использование двухкомпонентных и многокомпонентных оксидов металлов за счет наличия в таких материалах центров двух типов, обладающих разными восстановительными и кислотно-основными свойствами, которые принимают участие в процессах адсорбции и окисления молекул газа.

Это послужило стимулом для проведения экспериментальных исследований. Нанопорошки оксидов цинка и железа (ZnO , Fe_2O_3), а также феррита цинка ($ZnFe_2O_4$), получены методом химического соосаждения [5]. Проанализированы

газочувствительные свойства материалов при воздействии паров ацетона и этанола. Установлено, что чувствительность $ZnFe_2O_4$ к этанолу и к ацетону превышает чувствительность простых оксидов на один и на два порядка соответственно. Поверхность исследуемых материалов проанализирована методом адсорбции кислотно-основных индикаторов. На рис. 1 показано содержание поверхностных центров Q с различной кислотностью pK_a на поверхности образцов ZnO , Fe_2O_3 и $ZnFe_2O_4$ (содержание центров адсорбции с $pK_a = 5.0$ уменьшено в 10 раз (отмечено штриховкой)). Наблюдаемые различия в газочувствительности обусловлены высоким содержанием на поверхности $ZnFe_2O_4$ брэнстедовских центров кислотного типа (кислотных гидроксильных групп), способных к участию в окислительно-восстановительных реакциях, а также обеспечивающих селективную адсорбцию этанола.

Дополнительное исследование образцов ZnO , Fe_2O_3 и $ZnFe_2O_4$ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показало, что чувствительность к парам этанола отчетливо возрастает с увеличением доли кислорода в составе групп OH , CO_3 и $C-O$ [6]. Зависимость чувствительности $S = (R_B - R_T) / R_T$ (R_B , R_T – сопротивления образца на воздухе и в присутствии газореагента соответственно) исследуемых образцов к этанолу от содержания брэнстедовских кислотных центров Q с $pK_a = 2.5$ и процентного содержания кислорода O_{1s} в составе поверхностных групп приведена в табл. 1. Полученная зависимость обусловлена особенностями взаимодействия между молекулами этанола и гидроксильными группами на поверхности оксидов.

Таким образом, методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и адсорбции кислотно-основных индикаторов эффективны и взаимно дополняют друг друга при исследовании распре-

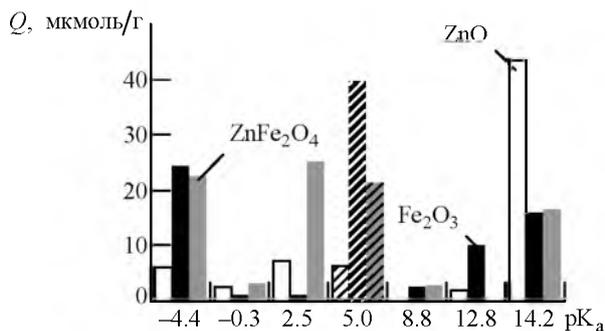


Рис. 1

Таблица 1

| Образец | S , о. е. | Q , мкмоль/г | O_{1s} , % |
|-------------|-------------|----------------|--------------|
| Fe_2O_3 | 8 | 1.3 | 25.8 |
| ZnO | 35 | 7.5 | 44.6 |
| $ZnFe_2O_4$ | 200 | 25.2 | 60.1 |

деления кислотно-основных центров, что определяет возможность селективного детектирования различных газов при низких температурах. Разработанные методики открывают возможности для прогнозирования эффективности использования материалов в качестве сенсоров селективного действия и регулирования их газочувствительных свойств с использованием различных методов модифицирования поверхности.

Проведены исследования массивов нанопроводов на основе оксида цинка, полученных методом "золь-гель", а также с помощью комбинации золь-гель-синтеза и метода химического осаждения из раствора [7]. В качестве легирующих добавок использовались галлий и медь. На рис. 2 изображены нанопровода ZnO , полученные химическим осаждением (на врезке – поперечное сечение образца). На рис. 3 представлено изображение структуры нанопроводов $ZnO/ZnO:CuO$.

Исследование газочувствительных свойств синтезированных образцов при детектировании этанола показало, что наилучшей чувствительностью обладает структура $ZnO/ZnO:CuO$, нижний слой которой, представляющий собой массив нанопроволок оксида цинка, перекрывается с нанопроволоками, модифицированными оксидом меди с помощью четырех погружений в раствор нитрата меди. Выявлено, что изменение концентрации оксида меди на нанопроволоках оксида цинка сильно влияет на функциональные электрофизические свойства сенсорных структур. Показано, что контактная разность потенциалов возрастает нелинейно с увеличением концентрации этанола, что может быть использовано при создании сенсоров для детектирования бактерий в воздухе.

Дальнейшее исследование этих структур с помощью метода рентгеноспектрального микроанализа позволило количественно определить содержание меди на поверхности слоев [8]. Обнаружено его возрастание с увеличением числа погружений в раствор. Результаты исследования чувствительности образцов к парам этанола объяснены следующим образом. Образцы, полученные в результате двух погружений в раствор, не обладают чувствительностью к парам этанола, вероятно, вследствие того, что концентрация CuO

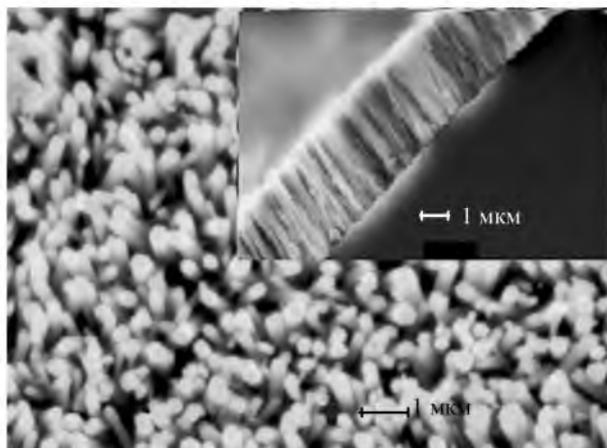


Рис. 2

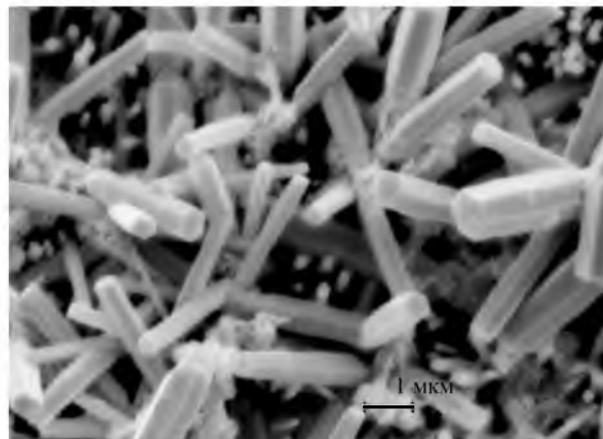


Рис. 3

Таблица 2

| Образец | Количество слоев | Облучение | |
|----------------------|------------------|-----------|-----|
| | | UV | VIS |
| | | D, % | |
| ZnO | 1 | 18 | 29 |
| ZnO/SiO ₂ | 1 | 13 | 23 |
| ZnO | 3 | 41 | 52 |
| ZnO/SiO ₂ | 2 | 45 | 56 |

на поверхности ZnO недостаточна для создания островков CuO в слое, что может значительно влиять на адсорбционную способность молекул кислорода и этанола. Образцы, полученные в результате четырех погружений в раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, имеют максимальную чувствительность к парам этанола, и детектирование возможно в наиболее широком диапазоне концентраций.

Проведен анализ фотокаталитических свойств материалов на основе оксида цинка, полученных золь-гель-методом. Выполнены эксперименты по разложению малахитового зеленого оксалата в водных растворах под действием света ультрафиолетовой и видимой областей [9]. Фотокаталитический процесс состоит из двух стадий – адсорбции красителя и его разложения. Скорости этих стадий различны, что определяет тенденцию всего процесса очистки. Важными требованиями для фотокатализа является большая площадь поверхности, а также большое число активных центров адсорбции молекул красителей.

В табл. 2 показана степень фотокаталитического разложения D 5 ppm малахитового зеленого в водном растворе однослойными образцами ZnO и ZnO/SiO₂, а также трехслойными образцами ZnO и двухслойными образцами ZnO/SiO₂, после 4 ч облучения ультрафиолетом (UV) и видимым светом (VIS). Как видно из представленных данных, двухслойные композитные слои проявляют большую эффективность по сравнению с другими образцами независимо от используемого излучения.

Газочувствительные свойства слоев ZnO-SiO₂, полученных золь-гель-методом [10], [11], исследованы с помощью спектроскопии импеданса в различных газовых атмосферах [12], [13].

Максимальные значения чувствительности к парам ацетона и изопропилового спирта наблюдались при 300 °С. Это нижняя граница оптимального температурного диапазона чувствительности. Уменьшение чувствительности с увеличением температуры может быть связано с уменьшением адсорбционной способности образцов. Установлено, что при детектировании паров ацетона частота, при которой наблюдается максимальная чувствительность, возрастает с увеличением температуры.

Выявлена общая закономерность уменьшения чувствительности с увеличением частоты, на которой проводится детектирование газов.

Таким образом, эксперименты по деградации малахитового зеленого показали, что наилучшую фотокаталитическую эффективность проявляют двухслойные образцы ZnO/SiO₂. Эти же образцы обладают наилучшими газочувствительными свойствами при детектировании паров ацетона и изопропилового спирта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грачева И. Е., Мошников В. А., Налимова С. С. Смешанные металлооксидные наноматериалы с отклонением от стехиометрии и перспективы их технического применения // Вест. Рязанск. гос. радиотехнического университета. 2012. № 42 (2). С. 59–67.

2. Porous silicon with embedded metal oxides for gas sensing applications / V. A. Moshnikov, I. E. Gracheva, A. S. Lenshin et al. // J. of non-crystalline solids. 2012. Vol. 358. P. 590–595.

3. Grachova I. E., Nalimova S. S., Moshnikov V. A. Gas-sensitive hierarchical porous nanostructures for multisensor systems / Ann. proc. / The technical university of varna. 2010. Vol. 1. P. 97–103.
4. Карпова С. С. Механизм взаимодействия восстанавливающих газов с оксидами металлов // Изв. СПбГЭТУ. 2012. № 6. С. 15–24.
5. Функциональный состав поверхности и сенсорные свойства ZnO, Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄ / С. С. Карпова, В. А. Мошников, С. В. Мякин, Е. С. Коловангина // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47, вып. 3. С. 369–372.
6. Исследование влияния кислотно-основных свойств поверхности оксидов ZnO, Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄ на их газочувствительность по отношению к парам этанола / С. С. Карпова, В. А. Мошников, А. И. Максимов и др. // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47, вып. 8. С. 1022–1026.
7. Синтез и характеристика наноструктурированных слоев оксида цинка для сенсорики / Л. К. Крастева, Д. Ц. Димитров, К. И. Папазова и др. // Физика и техника полупроводников 2013. Т. 47, вып. 4. С. 570–575.
8. Структуры из нанопроводов с переходами Zn-ZnO:CuO для детектирования паров этанола /
- Т. В. Пешкова, Д. Ц. Димитров, С. С. Налимова и др. // Журн. технической физики. 2014. Т. 84, вып. 5. С. 143–148.
9. Изучение фотокаталитических и сенсорных свойств нанокompозитных слоев ZnO/SiO₂ / А. С. Божинова, Н. В. Канева, И. Е. Кононова и др. // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47, вып. 12. С. 1662–1666.
10. Nanostructured materials obtained under conditions of hierarchical self-assembly and modified by derivative forms of fullerenes / I. E. Gracheva, V. A. Moshnikov, E. V. Maraeva et al. // J. of non-crystalline solids. 2012. Vol. 358. P. 433–439.
11. Управляемый синтез тонких стекловидных пленок / И. А. Аверин, С. С. Карпова, В. А. Мошников и др. // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 1. С. 23–25.
12. Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors / V. A. Moshnikov, I. E. Gracheva, V. V. Kuznezov et al. // J. of non-crystalline solids. 2010. Vol. 356. P. 2020–2025.
13. Грачева И. Е., Карпова С. С., Мошников В. А. Диагностика газочувствительных свойств наноматериала на основе оксида цинка в переменном электрическом поле // Изв. вузов России. Радиоэлектроника. 2012. Вып. 5. С. 96–101.

S. S. Nalimova

Saint-Petersburg state electrotechnical university "LETI"

Sensor and photocatalytic properties of metal oxide nanomaterials

Experimental studies of gas-sensitive properties of binary and mixed oxides, photocatalytic and sensor properties of nanomaterials based on zinc oxide are summarized. It is shown that X-Ray photoelectron spectroscopy and acid-base indicators adsorption are effective and complementary methods for study of acid-base sites allocation. This opens the possibility of selective detection of gases at low temperatures. Sensitivity of fractal structures and nanowires arrays to ethanol was studied.

Gas sensors, metal oxides, photocatalysis, acid-base reactions, redox reactions

Статья поступила в редакцию 26 февраля 2014 г.